

Т. Р. Шакиров, Л. Н. Назарова

ОТТИРКА И ОБЕСШЛАМЛИВАНИЕ КАЛИЙНОЙ РУДЫ

Ключевые слова: сильвинит, галит, галопелитовый материал, водонерастворимый остаток, обесшламливание, технология, выщелачивание, хлорид калия, Верхнекамское месторождение.

Калийно-натриевые соли являются востребованным сырьем в химической промышленности. Основной метод обогащения сильвинитовых руд является флотация. Кондиция сильвинитовой руды главным образом определяется особенностями применения флотационного метода, при этом регламентируется содержание нерастворимого остатка в руде (не более 2%). На сегодняшний день сильвинитовые руды содержат примеси, превышающие пороговые значения, поэтому проводят предварительные операции по их удалению – оттиркой, обесшламливанием. Одними из важных факторов, влияющих на обесшламливание, является крупность частиц, степень раскрытия и содержание водонерастворимого остатка в руде. Отрицательное влияние водонерастворимого остатка, обусловлено возникновением блокировки поверхности сильвина и адсорбцией флотореагентов-собираателей глинистыми минералами. Определение степени раскрытия (отделения минералов друг от друга) определяется минералого-петрографическими исследованиями, включающими в себя определение формы контуров и характера плоскостей срастания зерен рудного и нерудного минералов. Данный метод необходим для корректировки процессов дробления и измельчения. От пробоподготовки напрямую зависит эффективность прохождения технологических стадий и качество получаемого продукта. Поэтому изучение основных процессов переработки и подбор оптимальных технологических параметров позволяет усовершенствовать технологию, снизить потери KCl и увеличить мощности производства. На основании изучения гранулометрического состава дробленной породы и минералого-технологического анализа дробленных частиц для каждого класса крупности определена степень раскрытия сильвина Верхнекамского месторождения и намечена размерность дробления, менее 1 мм. Наименьшее количество сростков определяется во фракциях - 0,63 + 0,4 мм и - 0,4 + 0,2 мм. На выделенных в работе фракциях изучен процесс обесшламливания сильвинита маточным раствором с использованием лабораторной лопастной мешалки при трех соотношениях Т:Ж=1:2, 1:1, 1:0,5. При уменьшении Т:Ж маточного раствора при оттирке, установлено, что выход твердой фазы в пульпе уменьшается. Наиболее оптимальным соотношением определяется соотношение Т:Ж=1:1. Извлечение нерастворимого остатка в шламы составляет более 50% с содержанием твердой сильвинитовой руды в пульпе 50%, соответствующие потери полезного компонента (KCl) в шламах составляют для фракции (-0,63+0,4 мм) - 1,18%, для фракции (-0,4+0,2 мм) - 6,18%. Процесс оттирки описывается диффузионной, гетерогенной кинетикой. Следовательно, глинистая составляющая в сильвинитовых породах ограничивают диффузию обесшламливания, увеличивая время контактирования поверхности твердого тела с жидкой фазой. Рекомендуются технологическими параметрами при обесшламливании считать следующими: крупность частиц - 0,63 + 0,4 мм или - 0,4 + 0,2 мм, соотношение Т:Ж=1:1, температура 18-23°C и параметры перемешивания (600 об/мин, время перемешивания 5 минут). Полученный в ходе оттирки сильвинитовый черновой концентрат может подаваться на флотационное обогащение со значительно пониженным содержанием нерастворимого остатка.

Т. R. Shakirov, L. N. Nazharova

RUBBING AND DESLIMING OF POTASH ORE

Key words: sylvinite, halite, halopelitic material, water-insoluble residue, desliming, technology, leaching, potassium chloride, Verkhnekamskoye deposit.

Potassium-sodium salts are a popular raw material in the chemical industry. The main method of enrichment of sylvinitic ores is flotation. The conditions of sylvinitic ore are mainly determined by the features of the flotation method, while the content of insoluble residue in the ore is regulated (no more than 2%). Today, sylvinitic ores contain impurities that exceed threshold values, so preliminary operations are carried out to remove them - rubbing, desliming. Some of the important factors affecting desliming are the particle size, the degree of disclosure and the content of water-insoluble residue in the ore. The negative effect of water-insoluble residue is due to the occurrence of blocking of the sylvinitic surface and the adsorption of flotation reagents-collectors by clay minerals. The degree of disclosure (separation of minerals from each other) is determined by mineralogical and petrographic studies, including determination of the shape of contours and nature of the intergrowth planes of ore and non-metallic mineral grains. This method is necessary to adjust the crushing and grinding processes. The efficiency of the technological stages and the quality of the resulting product directly depend on sample preparation. Therefore, the study of the main processing processes and the selection of optimal technological parameters allows us to improve the technology, reduce KCl losses and increase production capacity. Based on the study of the granulometric composition of crushed rock and mineralogical and technological analysis of crushed particles for each size class, the degree of disclosure of sylvite of the Verkhnekamskoye deposit was determined and the crushing dimension was outlined, less than 1 mm. The smallest number of intergrowths is determined in fractions of - 0.63 + 0.4 mm and - 0.4 + 0.2 mm. The process of sylvinitic desliming with mother liquor using a laboratory paddle mixer at three ratios S:L=1:2, 1:1, 1:0.5 was studied on the fractions isolated in the work. With a decrease in the S:L ratio of the mother liquor during attrition, it was found that the yield of the solid phase in the pulp decreases. The most optimal ratio is determined to be the ratio S:L=1:1. The extraction of insoluble residue into slimes is more than 50% with a solid sylvinitic ore content in the pulp of 50%, the corresponding losses of the useful component (KCl) in the slimes are for the fraction (-0.63+0.4 mm) - 1.18%, for the fraction (-0.4+0.2 mm) - 6.18%. The attrition process is described by diffusion, heterogeneous kinetics. Consequently,

the clay component in sylvinite rocks limits the diffusion of desliming, increasing the contact time of the solid surface with the liquid phase. The following are considered to be the recommended process parameters for desliming: particle size - 0.63 + 0.4 mm or - 0.4 + 0.2 mm, solid:liquid ratio = 1:1, temperature = 18-23°C and mixing parameters (600 rpm, mixing time = 5 minutes). The sylvinite rough concentrate obtained during rubbing can be fed to flotation enrichment with a significantly reduced content of insoluble residue.

Введение

Хлористый калий широко применяется во многих направлениях народного хозяйства. Его получают в основном из сильвинита.

Технологические схемы и режимы переработки калийной руды усложняются, если содержание нерастворимого шлама превышает 2%.

В настоящее время, запасы природного высококачественного сильвинита на Верхнекамском месторождении истощаются, а существующие технологии не приспособлены к высокошламистому сырью.

Оптимизация процессов обесшламливания и обогащения сильвинита является ключевым аспектом для повышения эффективности извлечения хлористого калия. Основные направления, которые могут способствовать улучшению этих процессов, на сегодняшний день выделяются следующие:

1. Обесшламливание;
2. Обогащение;
3. Минералого-петрографические исследования;
4. Интеграция процессов.

Подготовительные процессы к обогатительному переделу должны включать не только мониторинг химического состава поступающей руды, но и полноту раскрытия минеральных фаз с целью недопущения разубоживания в них содержания калия.

Подготовка калийных руд к обогатительным процессам состоит из следующих операций:

1) среднее дробление; 2) измельчение до крупности, при котором достигается максимальное раскрытие зерен минералов; 3) сухая или мокрая классификация; 4) обесшламливание; 5) флотация.

Основной операцией при обогащении сильвинитов служит пробоподготовка. На данном этапе необходимо добиться раскрытия (разделения) минералов в процессах дробления и измельчения. Крупность и форма зерен, контуры и характер плоскостей срастания минералов определяются минералого-петрографическим методом.

Исследования минералого-структурных особенностей галогенных пород проводят иммерсионным или оптико-минералогическим анализом дробленных минералов различной крупности под бинокляром. Текстурно-структурные характеристики позволяют подбирать наиболее эффективные параметры дробления, которые обеспечат максимальное раскрытие минералов, что, в свою очередь, влияет на выбор методов обогащения.

Интеграция обесшламливания и обогащения в единую технологическую схему может значительно повысить общую эффективность обогащения сильвинитовой руды. Данный подход включает в себя: внедрение систем мониторинга для

отслеживания содержания шлама и эффективности обогащения в реальном времени позволяет оперативно корректировать процессы.

Использование математического моделирования для прогнозирования результатов обогащения на основе различных параметров может помочь в оптимизации технологических схем.

Оптимизация процессов обесшламливания и обогащения сильвинита требует комплексного подхода, включающего как технологические, так и минералого-петрографические исследования. Это позволит повысить эффективность извлечения хлористого калия и снизить затраты на переработку.

Целью работы являлось изучение минералого-петрографических особенностей и определение оптимальных параметров обесшламливания сильвинитов Верхнекамского месторождения.

Экспериментальная часть

Сильвиниты представляют собой многокомпонентную солевую систему, состоящую из минералов сильвина KCl , галита $NaCl$ и в качестве примесей содержит несоляные минералы (глины, ангидрит, карбонаты).

Объектом исследования в работе являлся сильвинит. Химический состав исходной пробы сильвинита определялся методами атомно-эмиссионной спектроскопии, масс-спектрометрии и титриметрии [3]. Химический состав представлен следующим солевым составом: $NaCl$ -54,65%, KCl -28,77%, $CaSO_4$ -4,97%, н.о.-9,81%. Сильвинит был раздроблен по классу менее 1,5 мм и рассеян на 7 фракции: -1,5+1,0; -1,0+0,8; -0,8+0,63; -0,63+0,4; -0,4+0,25; -0,25+0,1; -0,1+0. Гистограмма распределения материала по классам крупности представлена на рисунке 1.

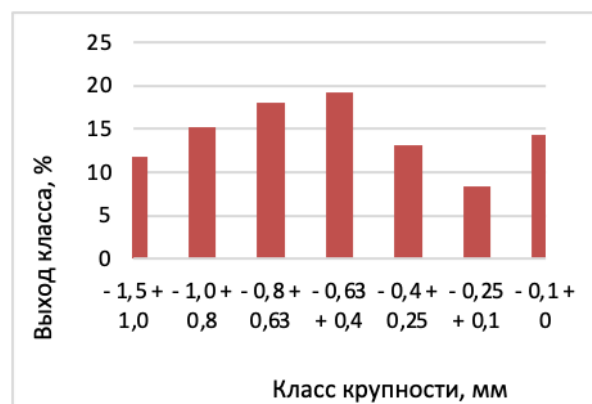


Рис. 1 – Гранулометрический состав сильвинитовой пробы

Fig. 1 – Granulometric composition of sylvinit sample

Специфика технологических свойств при флотационном и галургических способах обогащения основана на различиях физико-механических свойств, структурно-текстурного состава сильвинитов, минерального состава основных солевых минералов и минеральных примесей, характера микровключений, фракционного состава перерабатываемых руд и поверхностных свойств рудных частиц.

Извлекаемый сильвин из породы всегда находится в ассоциации. С этой целью необходимо изучение распределения по крупности минеральных зерен, а также частиц, получаемых в процессах вскрытия (рудоподготовки). Такую информацию для калийных руд можно получить методами рассева исходных проб руды на узкие фракции крупности, разделения фракций с помощью микроскопа.

В каждом классе крупности проведено изучение степени раскрываемости сильвинита и определение рабочего класса крупности (табл. 1).

Таблица 1 – Раскрываемость минералов во фракциях сильвинитовой руды ВКМС

Table 1 - Disclosability of minerals in fractions of sylvinit ore VKMS

Фракции крупности, мм	Минеральный состав, %				Содержание сильвина в сростках, %
	Галит	Галопелит	Сильвин	Сростки	
-1,5+1,0	36,67	18,33	35,00	10,00	30,00
-1,0+0,8	32,04	12,62	46,60	8,74	50,00
-0,8+0,63	42,60	6,73	47,09	3,59	45,00
-0,63+0,4	34,25	10,62	53,42	1,71	30,00
-0,4+0,25	47,34	9,41	39,61	3,64	37,00
-0,25	56,18	11,46	30,57	1,80	50,00
Средневзвеш.	41,51	11,53	42,05	4,91	40,33

Степень раскрытия минеральных фаз наблюдается с уменьшением крупности. Однако, рабочим классом крупности выбираются две фракции – 0,63 + 0,4 мм и – 0,4 + 0,2 мм, исходя из наименьшего количества сростков в сильвините.

Фракция крупности менее 0,2 мм не изучался, потому что данный класс в сильвинитах ВКМС относится к труднообогащаемой фракции. Следовательно, руда, поступающая на обогатительные процессы, должна содержать наименьшее количество данной фракции.

Обесшламливание дробленых калийных руд является практически обязательной операцией в тех схемах обогащения, где в качестве одного из основных переделов применяется флотация. Под шламами понимают частицы, размером менее 0,1 мм, в той или иной степени ухудшающие флотацию.

В калийных рудах шламы в значительной мере представлены минералами пелитовой размерности, в том числе и глинистыми, обладающими большой

удельной поверхностью и в больших количествах поглощающие флотореагенты. Помимо ухудшения флотации, глинистые частицы при попадании в черновые концентраты ухудшают их качество, способствуя слеживаемости. Поэтому изучение возможностей предварительного удаления шламов является одним из важных аспектов оценки обогатимости калийных руд.

Обесшламливание фракций – 0,63 + 0,4 мм и – 0,4 + 0,2 мм проводили при использовании лабораторной лопастной мешалки со скоростью вращения 600 об/мин. В качестве жидкой фазы использовали маточный щелок при различных соотношениях Т:Ж.

Суспензия после оттирки подавалась на сито с соответствующими размерами отверстий и промывалась маточным щелком до полного удаления шламов. Шламы отстаивали, осветленную жидкость декантировали, осадок высушивали и анализировали на содержание в нем хлорида калия.

В некоторых случаях для лучшего диспергирования шламов применяют специальные реагенты-пептизаторы. Их вводят на стадиях измельчения, оттирки или обесшламливания.

Результаты экспериментальных исследований по выходам фракции после оттирки представлены на рисунке 2.

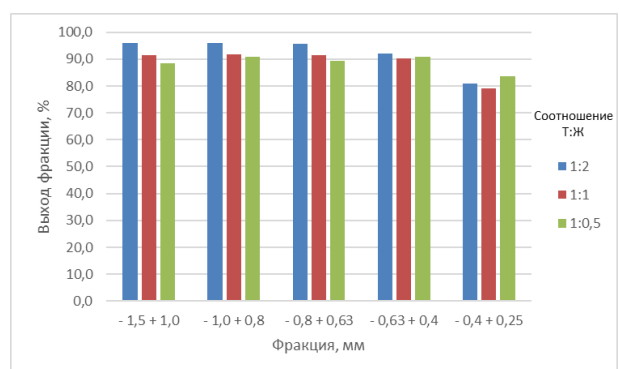


Рис. 2 – Выходы фракции сильвинита после оттирки на лабораторной лопастной мешалке (600 об/мин, время перемешивания 5 минут)

Fig. 2 – Yields of sylvinit fraction after scrubbing on a laboratory paddle stirrer (600 rpm, stirring time 5 minutes)

Представленные данные на рисунке 2 по влиянию крупности сильвинита показали, что с уменьшением фракции эффективность оттирки возрастает. Данная зависимость объясняется тем, что при уменьшении крупности частиц, степень раскрытия минералов увеличивается.

Установлено, что при уменьшении количества маточного раствора при оттирке, выход твердой фазы в пульпе уменьшается.

Степень удаления хлорида калия и нерастворимого остатка при оттирке представлена в таблице 2.

Результаты оттирки веществ двух классов крупности позволяют говорить о том, что с увеличением содержания маточного раствора

отделение нерастворимого остатка от зерен сильвина снижается. Эта закономерность связана с кинетикой растворения.

Таблица 2 – Степень удаления KCl и H.O.

Table 2 – Degree of KCl and H.O. removal

Соотношение Т:Ж	Степень удаления компонентов во фракции –0,63+0,4 мм, %		Степень удаления компонентов во фракции –0,4+0,2 мм, %	
	KCl	H.O.	KCl	H.O.
	1:2	0,46	29,81	6,08
1:1	1,18	59,16	6,18	73,84
1:0,5	1,44	64,53	6,26	77,66

Механизм обесшламливания имеет некоторое сходство с процессом растворения соли по двум косвенным признакам: при оттирке происходит отрыв частиц нерастворимого остатка; при контакте с маточным раствором образуются гидраты хлоридов натрия и калия [12-14, 19].

Процесс оттирки описывается диффузионной, гетерогенной кинетикой [12]. Следовательно, нерастворимый остаток, присутствующий в сильвинитовых породах усложняет механизм обесшламливания, а также и лимитируют диффузионный процесс, увеличивая время контактирования поверхности твердого тела с жидкой фазой.

Наиболее оптимальным соотношением определяется Т:Ж=1:1. Извлечение нерастворимого остатка в шламы составляет более 50% при оттирке и обесшламливании с содержанием твердого в пульпе 50%, соответствующие потери полезного компонента (KCl) в шламах составляют для фракции (-0,63+0,4 мм) – 1,18%, для фракции (-0,4+0,2 мм) – 6,18%.

Закключение

Изучены минералого-петрографические особенности сильвинитов Верхнекамского месторождения. Сильвин представлен зернами мелко-, среднезернистой структуры сургучно-красного цвета. Зерна слегка вытянутые и расположены параллельно слоистости, размером до 2 мм. Контакт с галитом с синим и желтым оттенками резкий, четкий. Контакт с галитом зональной структуры неровный, нечеткий, часто на месте контакта наблюдается сильвин в виде включений. Рабочим классом крупности по степени раскрываемости выбраны две фракции – 0,63 + 0,4 мм и – 0,4 + 0,2 мм, исходя из наименьшего количества сrostков в сильвините.

Исследован процесс обесшламливания с использованием лопастной мешалки с рекомендуемыми технологическими параметрами: крупность частиц – 0,63 + 0,4 мм и – 0,4 + 0,2 мм, соотношение Т:Ж=1:1, температура 18-23°C и параметры перемешивания (600 об/мин, время перемешивания 5 минут). Сделано заключение о том, что полученный в ходе оттирки сильвинитовый

черновой концентрат может быть направлен на флотационное обогащение.

Литература

1. Александрович Х.М. *Основы применения реагентов при флотации калийных руд*. Наука и техника, Минск, 1973. 296 с.
2. Берлинский А.И. *Разделение минералов*. М., Недра, 1988, 229 с.
3. Классен В.Л. *Обогащение руд*. М., Недра, 1979, 240 с.
4. Белкин П.А., Катаев В.Н. *Известия Уральского государственного горного университета*, **2**, 55-64 (2018).
5. Баяндина Э.О., А.И. Кудряшов. *Нерастворимый остаток солей Верхнекамского месторождения*. Пермь: Типограф, 2015. 102 с.
6. Лискова М.Ю. *Вестник ПНИПУ. Геология, Нефтегазовое и горное дело*, Т.16, **1**, 82-88 (2017).
7. А.И. Кудряшов *Верхнекамское месторождение солей*. М.: Эпсилон Плюс, 2013. 368 с.
8. Крутько Н.П., Шевчук В.В., Смычник А.Д., Поткина Т.Н., *Вестник национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук*, **2**, 231-237 (2018).
9. Ю.В. Морачевский, Е.М. Петрова, *Методы анализа рассолов и солей*. Химия, Москва, 1964. 403 с
10. Р.А. Старостин, А.Е. Кошелев, *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*, **4**, 54-62 (2018).
11. Р.А. Ахмедов, *Вестник современных исследований*, **4**, 19, 193-200 (2018).
12. Нажарова Л.Н., Шакиров Т.Р., *Вестник технологического университета*, **9**, 51-56 (2020).
13. Нажарова Л.Н., Шакиров Т.Р., Вафина М.С. *Горный информационно-аналитический бюллетень*, **11**, 146-158 (2021).
14. Шакиров Т.Р., Вафина М.С. *Южно-сибирский научный вестник*, **5**, 62-67 (2021)
15. Н.А. Каражанов *Основы кинетики растворения солей*. Наука, Алма-Ата, 1989. 192 с.
16. А.Б. Здановский, *Галургия*, Химия, Ленинград, 1972. 528 с.
17. Т.Г. Ахметов, Р.Т. Ахметова, В.М. Бусыгин, Л.Г. Гайсин, *Химическая технология неорганических веществ*. Лань, Санкт-Петербург, 2021. 688 с.
18. В.И. Ревнивцев, Е.И. Азбель, Е.Г. Баранов, В.М. Изойтко, Е.И. Крапивский, М.И. Кротков, Е.П. Леман, А.С. Петров *Подготовка минерального сырья к обогащению и переработке*. Недра, Москва, 1987. 307 с.
19. Яржемская, Е.А. *Вещественный состав галопелитов*. Тр. ВНИИГ, Вып. 29, 1954. С. 260 - 314.

References

1. Alexandrovich H.M. *Fundamentals of reagent application in potash ore flotation*. Science and Technology, Minsk, 1973. 296 p.
2. Berlinskii A.I. *Separation of minerals*. M., Nedra, 1988, 229 p.
3. Klassen V.L. *Ore enrichment*. M., Nedra, 1979, 240 p.
4. Belkin P.A., Kataev V.N. *Izvestiya Ural'skogo gosudarstvennogo gornogo universitet*, **2**, 55-64 (2018).
5. Bayandina E.O., A.I. Kudryashov. *Insoluble residue of salts of the Verkhnekamskoye deposit*. Perm: Tipograf, 2015. 102 p.
6. Liskova M.Y. *Vestnik PNIPIU. Geology, Neftgazovoe i gornoe delo*, V.16, **1**, 82-88 (2017).
7. A.I. Kudryashov *Verkhnekamskoye salt deposit*. Moscow: Epsilon Plus, 2013. 368 p.

8. Krutko N.P., Shevchuk V.V., Smychnik A.D., Potkina T.N., *Vestnik of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of chemical sciences*, **2**, 231-237 (2018).
9. Y.V. Morachevsky, E.M. Petrova, *Methods of analysis of of brines and salts*. Khimiya, Moscow, 1964. 403 p.
10. R.A. Starostin, A.E. Koshelev, *Mining information and analytical bulletin (scientific and technical journal)*, **4**, 54-62 (2018).
11. R.A. Akhmedov, *Bulletin of modern research*, **4**, 19, 193-200 (2018).
12. Najarova L.N., Shakirov T.R., *Herald of Technological University*, **9**, 51-56 (2020).
13. Najarova L.N., Shakirov T.R., Vafina M.S. *Mining information and analytical bulletin*, **11**, 146-158 (2021).
14. Shakirov T.R., Vafina M.S. *South Siberian Scientific Bulletin*, **5**, 62-67 (2021).
15. N.A. Karazhanov *Fundamentals of kinetics of salt dissolution*. Nauka, Alma-Ata, 1989. 192 с.
16. A.B. Zdanovsky, *Galurgia*, Khimiya, Leningrad, 1972. 528 с.
17. T.G. Akhmetov, R.T. Akhmetova, V.M. Busygin, L.G. Gaisin, *Chemical technology of inorganic substances*. Lan, St. Petersburg, 2021. 688 p.
18. V.I. Revnivitsev, E.I. Azbel, E.G. Baranov, V.M. Izoitko, E.I. Krapivsky, M.I. Krotkov, E.P. Lehman, A.S. Petrov *Preparation of mineral raw materials for beneficiation and processing*. Nedra, Moscow, 1987. 307 p.
19. Yarzhemskaya, E.A. *Substantial composition of halopelites*. Tr. VNIIG, Вып. 29, 1954. P. 260 - 314.

© **Т. Р. Шакиров** – к.т.н., доцент кафедры Технологии неорганических веществ и материалов (ТНВМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, timurtnvm@yandex.ru; **Л. Н. Назарова** – доцент, к.т.н., доцент кафедры ТНВМ, КНИТУ, linajar@mail.ru.

© **T. R. Shakirov** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the Department of Technology of Inorganic Substances and Materials (TISM), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, timurtnvm@yandex.ru; **L. N. Nazharova** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the TISM department, KNRTU, linajar@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 28.01.25.

Дата принятия рукописи в печать – 13.03.25.